

F.C. 17 Junio 75



P.- 54.384

File 6758 Spain

MEMORIA DESCRIPTIVA

15501

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de CROMPTON & KNOWLES CORPORATION

entidad norteamericana

Int. Cl.<sup>a</sup>: C09B

establecida en 345 Park Avenue, Nueva York, Nueva York,  
Estados Unidos de América.

por: "METODO PARA PREPARAR COMPUESTOS QUE SON UTILES EN LA  
TINCION DE POLIAMIDAS"  
(Clase Internacional C09b)

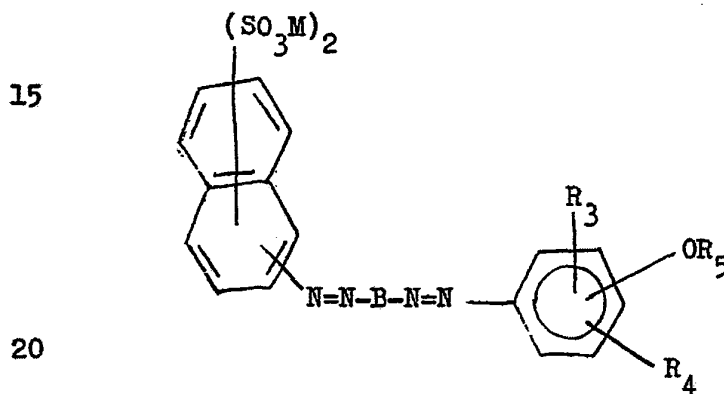
415501

-2 JUN



La presente invención se refiere a nuevos compuestos que son útiles en la tinción de poliamidas tales como nylon, seda y lana, y que son especialmente útiles para la tinción de los componentes de nylon de tinción más intensa, en los productos textiles de nylon con tinción diferencial. Otros aspectos de la invención se refieren a un método para preparar los compuestos antes mencionados, y a un método para teñir poliamidas con dichos compuestos. Aún otros aspectos de la invención se dirigen a las nuevas poliamidas teñidas resultantes del uso de los nuevos compuestos en calidad de tintes.

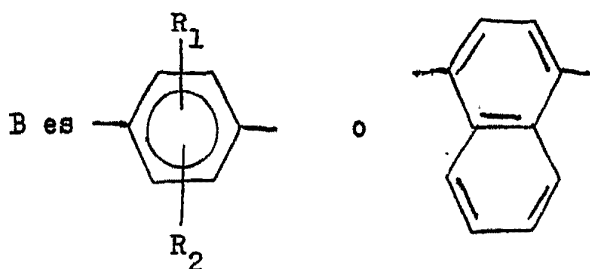
Los nuevos compuestos tienen la estructura:



(Estructura I)

donde M es H, Na, K, Li o NH<sub>4</sub>;

415501



5

en donde  $R_1$  es H, alcoholo inferior o alcoxi inferior;  
 $R_2$  es H, alcoholo inferior o alcoxi inferior;  
 $R_3$  es H, alcoholo inferior, alcoxi inferior o Cl;  
 $R_4$  es H, alcoholo inferior o alcoxi inferior;  
 $R_5$  es metilo o etilo, y el  $-OR_5$  está situado en  
orto o para respecto al enlace azoico.

10

Estos compuestos se preparan diazotando y copulan  
do un ácido naftilamino disulfónico tal como, por ejemplo,  
ácido 1-naftilamino-3,6-disulfónico, ácido 1-naftilamino-  
-3,7-disulfónico, ácido 1-naftilamino-3,8-disulfónico, áci-  
do 1-naftilamino-4,7-disulfónico, ácido 1-naftilamino-4,8-  
-disulfónico, ácido 2-naftilamino-3,6-disulfónico, ácido  
2-naftilamino-3,7-disulfónico, ácido 2-naftilamino-4,8-di-  
sulfónico, ácido 2-naftilamino-5,7-disulfónico y ácido 2-naf-  
tilamino-6,8-disulfónico, con una amina aromática que sea  
capaz de copularse en la posición para (en relación al grupo  
amino), tal como, por ejemplo, anilina, o- o m-toluidina,  
una xilidina adecuada, o- o m-anisidina, o- o m-fenetidina,  
cresidina, 2,5-dimetoxianilina, 2,5-dietoxianilina o 1-naf-

20

25

415501

-2



5 tilamina; rediazotando el compuesto monoazoico intermedio; copulando con fenol o un fenol adecuadamente sustituido, y alcoholando el resultante compuesto disazoico intermedio con un agente tal como sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo o yoduro de etilo bajo condiciones alcalinas.

10 Entre los fenoles sustituidos adecuados se incluyen, por ejemplo, el cresol, xilenol, metoxi-fenol, metoxi-cresol, o-clorofenol, o-isopropil-fenol, o-n-butyl fenol, o-sec-butyl fenol, etc.

15 Los compuestos son capaces de comunicar tonos sólidos de amarillos a escarlatas a las fibras de poliamida distintas del nylon susceptible de ser teñido con tintes catiónicos, dependiendo el color de los componentes de copulación concretamente elegidos. En general, el uso de anilina o una xilidina, toluidina o anisidina adecuada para el componente (anillo B) conduce a la producción de tintes que tienen tonos amarillos, el uso de cresidina o l-naftilamina  
20 conduce a la producción de tintes que tienen tonos naranjas, y el uso de 2,5-dimetoxianilina o 2,5-dietoxianilina conduce a la producción de tintes que tienen tonos de naranja rojo jizo a rojo escarlata, cuando se aplican como tintes sobre fibras de poliamida. Las tinciones resultantes tienen excelente solidez a la luz y muy buena solidez al tratamiento en  
25

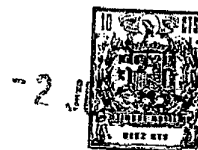


húmedo, tal como lavado y transpiración.

Los nuevos compuestos son formados usualmente en forma de sales sódicas de los ácidos sulfónicos, que pueden ser usadas como tales o convertidas en los ácidos sulfónicos libres, por tratamiento con un ácido inorgánico y filtración, y estos pueden ser convertidos en diversas sales, tales como de Na, K, Li ó  $\text{NH}_4$ , por neutralización con, por ejemplo, un hidróxido, carbonato o bicarbonato adecuado, o amoniaco.

10 Cuando se aplican a hilos o productos textiles compuestos por dos o más tipos diferentes de poliamidas que tienen diferentes características de tinción, por ejemplo hilos o productos textiles de nylon compuesto, compuestos de nylon normal, nylon de tinción intensa, nylon de tinción ultra-intensa, nylon de tinción ligera (o resistente) y nylon susceptible de ser teñido con tintes catiónicos, estos tintes pueden ser usados para producir llamativos contrastes de color entre los diferentes tipos de fibra de un compuesto dado, controlando el pH al que se aplica el tinte. También se pueden obtener tinciones diferenciales con estos tintes, cuando se aplican como tintes sobre hilos o productos textiles compuestos que contienen fibras de nylon 66 normal o nylon 66 de tinción ligera, y las más receptivas fibras de nylon 6. Además, los tintes de la invención pueden ser aplicados simultáneamente con tintes de otros tipos, tales

415501



como tintes de dispersión, básicos modificados, o ácidos de tinción neutra, para dar aún otras variantes de contraste.

5 Los tintes de la invención tiñen a los nylons de tinción más intensa en tonalidades fuertes, uniformes, sólidas, a partir de baños de tinción de débilmente ácidos a débilmente alcalinos. El nylon de tinción ligera o susceptible ser teñido con tintes catiónicos quedará sin teñir, y el nylon normal quedará sin teñir o solo ligeramente manchado, a valores de pH alcalino, mostrando una coloreación aumentada a medida que disminuye el pH.

10

En general, el grado de agotamiento de estos tintes sobre los diversos tipos de nylon disminuirá con el aumento de pH.

15 Cuando los tintes de Estructura I son aplicados a hilos o productos textiles compuestos por poliamidas que tienen diferentes características de tinción, los tintes pueden ser usados para producir llamativos contrastes de tonalidad sólida a la luz entre los diferentes tipos de fibra de un compuesto dado, controlando el pH al que se aplica el tinte, y manteniendo el baño de tinción a un pH sustancialmente constante (preferiblemente en el intervalo de 5 a 8) durante todo el ciclo de tinción, usando tampones adecuados. Además, los tintes de Estructura I pueden ser aplicados simultáneamente con tintes de otros tipos, tales como tintes de dispersión, básicos modificados (catiónicos) o ácidos de tinción

20

25



neutra, dando aún otras variantes de contraste. Cuando el producto textil comprende un nylon susceptible de ser teñido con tintes catiónicos, y se ha de aplicar un tinte catiónico a partir del mismo baño, para colorear el componente susceptible de ser teñido con tintes catiónicos, es deseable mantener el pH del baño a un pH de aproximadamente 5 a 6, para evitar la degradación de ciertos tintes catiónicos deseables.

Cuando los compuestos de Estructura I son usados para teñir nylon de tinción intensa o nylon de tinción ultra-intensa, producirán tonalidades oscuras a los pH de baños de tinción suavemente ácidos, neutros y suavemente alcalinos; cuanto menor el pH, más acusada es la intensidad. Tienen al nylon normal en tonalidades ligeras, a partir de baños suavemente alcalinos, y en tonalidades más intensas en aumento a medida que se disminuye el pH del baño. Simplemente matizan al nylon resistente (tinción ligera) a partir de baños suavemente alcalinos, y la intensidad del tono aumenta a medida que se disminuye el pH del baño de tinción, dando tonalidades ligero a partir de baños suavemente ácidos. No tiñen al nylon susceptible de ser teñido con tintes catiónicos, ni a partir de baños suavemente ácidos ni suavemente alcalinos.

Los compuestos de Estructura I son compatibles con amplia variedad de otros tintes de poliamidas, cuando

415501

-2



se aplican a partir de un baño común, y en general no son bloqueados fácilmente por otros tintes.

5 Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la preparación de un tinte de Estructura I, y su uso en el procedimiento de la invención. En estos ejemplos, las partes y los tantos por ciento son en peso, y las temperaturas en grados centígrados, a no ser que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

10 Se disolvió ácido de Cassella (ácido 2-naftilamino-4,8-disulfónico) (30,3 partes) en 200 partes de agua, a 35°C, usando carbonato sódico para elevar el pH hasta 8. Luego se añadieron 30 partes de ácido clorhídrico concentrado, y la suspensión fue enfriada hasta 10°C con hielo. Se añadió rápidamente una solución de 7,3 partes de nitrito sódico en 15 partes de agua, a 10-15°C, y se dejó agitar la suspensión diazoica durante 30 minutos a 10-15°C. Se eliminó un ligero exceso de ácido nitroso por adición de ácido sulfámico, se enfrió la suspensión diazoica hasta 0°C por adición de hielo, y se elevó el pH hasta 6 por adición lenta de bicarbonato sódico. Luego se añadió ácido anilinetano-sulfónico, la sal sódica, (20,9 partes (preparado por reacción de anilina con aducto de formaldehído-bisulfito sódico), disuelta en 100 partes de agua, y se mantuvo el pH a 6-6,5 por nueva adición de bicarbonato sódico, según se requiría. Después de agitar durante 2 horas la copulación fue completa.

15

20

25

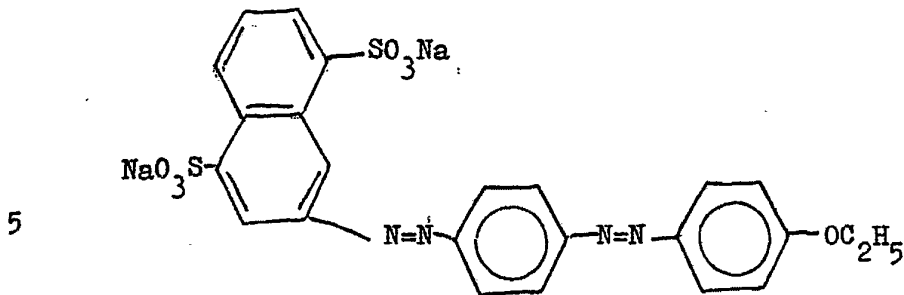
415501

-2



La solución amarilla fue calentada a 80°C, tratada con 15 partes de hidróxido cálcico, y mantenida a 80-95°C durante 1 hora. Después de la eliminación de las sales cálcicas insolubles, por filtración, la solución amarilla fue acidificada con 40 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado, y luego fue tratada con 25% (basado en el volumen) de cloruro sódico. Tras agitar varias horas, se filtró el precipitado. La pasta, redisuelta en 200 partes de agua, fue tratada con 2-5 partes (basado en el volumen) de ácido clorhídrico, y fue diazotada a 20°C con 20 partes de solución de nitrito sódico 4N. Después de 30 minutos se eliminó el exceso de nitrito, se congeló la sal de diazonio hasta 0°C, y se añadieron 8 partes de fenol al 85%. Se añadió por cribado carbonato sódico (20 partes) durante 10 minutos, haciendo que tuviese lugar la copulación. Después de 1 hora, la solución fue calentada hasta 85°C, y el pH fue elevado hasta 11,5 con solución de hidróxido sódico al 50%, y mantenido allí durante la adición de 100 partes de sulfato de dietilo. El producto, un tinte amarillo rojizo brillante, se separó por cristalización durante la etilación. Fue filtrado y secado, dando un sólido amarillo-marrón, soluble en agua, que tiene la estructura:

415501



10 Tiñe a las fibras de poliamida tales como lana, seda y nylon 66, en tonalidades amarillas sólidas a la luz, a partir de baños ácidos, y al nylon de tinción intensa a partir de baños entre ácidos y débilmente alcalinos. Es particularmente útil para teñir fibras de nylon de tinción intensa, en tonalidades amarillas entre medias y fuertes, a valores del pH de aproximadamente 6-9 dejando esencialmente

15 sin teñir al nylon normal.

En el Ejemplo 1, trabajando por lo demás según se ha descrito, se prepararon otras variantes genéricas usando los componentes relacionados en la Tabla I.



TABLA I

Ejem plo núme ro	Componente ini- cial	Pimer componente de copulación	Componente de copula- ción final	Agente de al- cohila ción	Tono en nylon
5	2	Acido 2-naftila- mino-6,8-disul- fónico	Acido anilino <u>m</u> - tano-sulfónico	fenol	Sulfato Ama- de die-ri- tilo llo
	3	Acido 2-naftila- mino-6,8-disul- fónico	Acido anilino <u>m</u> - tano-sulfónico	<u>o</u> -cresol	Sulfa- Ama to de ri- dietilo llo
10	4	Acido 2-naftila- mino-6,8-disul- fónico	Acido anilino <u>m</u> - tano-sulfónico	<u>m</u> -cresol	Sulfato Ama de die-ri- tilo llo
	5	Acido 2-naftila- mino-6,8-disul- fónico	Acido anilino <u>m</u> - tano-sulfónico	<u>p</u> -cresol	Sulfato Ama de die-ri- tilo llo
15	6	Acido 2-naftila- mino-6,8-disul- fónico	Acido anilino <u>m</u> - tano-sulfónico	2,6-dime- til-fenol	Sulfato Amari de die- llo tilo roji- zo
	7	Acido 2-naftila- mino-6,8-disul- fónico	Acido anilino <u>m</u> - tano-sulfónico	3,5-dimetil- fenol	Sulfa- Amari to de llo ro dietilo jizo
20	8	Acido 2-naftila- mino-5,7-disul- fónico	Acido anilino <u>m</u> - tano-sulfónico	Fenol	Sulfato Ama de die-ri- tilo llo
	9	Acido 2-naftila- mino-5,7-disul- fónico	Acido anilino <u>m</u> - tano-sulfónico	<u>o</u> -cresol	Sulfato Ama de die-ri- tilo llo

25

Continúa ...

415501



TABLA I (continuación)

Ejem plo núme ro	Componente ini- cial	Primer componente de copulación	Componente de copula- ción final	Agente de al- cohilación	Tono en nylon
5	10	Acido 2-naftila- mino-5,7-disul- fónico	Acido anilinome tano-sulfónico	<u>m</u> -cresol	Sulfato Ama- de die- ri- tilo llo
	11	Acido 2-naftila- mino-4,7-disul- fónico	Acido anilinome tano-sulfónico	3,5-dimetil fenol	Sulfa- Amari- to de llo ro dietilo jizo
10	12	Acido 2-naftilami no-5,7-disulfó- nico	Acido anilinome tano-sulfónico	<u>o</u> -clorofe- nol	Sulfato Amari de die- llo ro tilo jizo
	13	Acido 2-naftila- mino-4,8-disul- fónico	Acido anilinome tano-sulfónico	Fenol	Sulfato Ama de di- ri- metilo llo
15	14	Acido 2-naftila- mino-4,8-disul- fónico	Acido <u>m</u> -toluidi- nometano-sulfó- nico	Fenol	Sulfato Ama- de die- ri- tilo llo
	15	Acido 2-naftila- mino-5,7-disul- fónico	Acido <u>o</u> -anisidi- nometano-sulfó- nico	Fenol	Sulfato Amari de die- llo ro tilo jizo

20

EJEMPLO 16

Se diazotó ácido de Cassella (30,3 partes) como se ha descrito en el Ejemplo 1, y la suspensión diazoica fue tratada con una solución de 13,7 partes de cresidina en 100 partes de agua y 15 partes de ácido clorhídrico. El pH de la mezcla

25

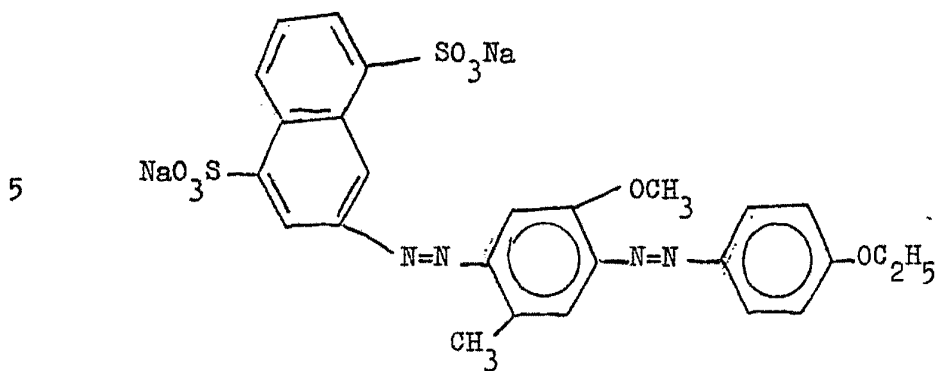


5 fue elevado hasta 2,5 con solución diluída de hidróxido sódico. El compuesto monoazo intermedio se separó por cristalización, y fue filtrado. La pasta fue disuelta de nuevo en 600 partes de agua e hidróxido sódico hasta pH 12. Se añadió  
10 solución de nitrito sódico (25 partes de 4N). A 20-25°C, se añadieron 30 partes de ácido clorhídrico. La suspensión de sal de diazonio cristalina fue congelada hasta 0°C y tratada con 11 partes de fenol al 85%, seguido lentamente por 30 partes de carbonato sódico, para elevar el pH hasta 9,2. Después de 1 hora, el compuesto disazoico intermedio fue alcoholado, como en el Ejemplo 1, usando 150 partes de sulfato de dietilo, manteniéndose el pH a 11,5 o más, con hidróxido sódico. El producto cristalino fue filtrado, y luego fue purificado adicionalmente por recristalización con solución acuosa, conjuntamente con un tratamiento con carbón vegetal activado y filtración.

20 El producto seco es un sólido de color marrón, soluble en agua, que tiñe a las fibras de poliamida en tonalidades naranja claras y sólidas al lavado. Es particularmente útil para teñir nylon de tinción intensa, en tonalidades naranja de medias a fuertes, a partir de baños esencialmente de neutros a alcalinos, mientras que deja a los nylons normales de tinción ligera susceptible de ser teñido con tintes catiónicos, sin teñir o solo ligeramente matizado.

25 Tiene la estructura:

415501



10

En el Ejemplo 16, mientras que por lo demás se trabaja como se ha descrito, se prepararon otras variantes genéricas usando componentes relacionados en la Tabla II.

415501



TABLA II

Ejem plo núme ro	Componente inicial	Primer componen- te de copulación	Componen- te de copu- lacion fi- nal	Agente de alco hila- ción	Tono en nylon
5	17	Acido 2-naftilami- no-4,8-disulfóni- co	2,5-dimetoxiani- lina	Fenol	Sulfato Escar de die- lata tilo
	18	Acido 2-naftilami- no-4,8-disulfóni- co	2,5-dimetoxiani- lina	Fenol	Sulfato Escar de dime lata tilo
10	19	Acido 2-naftilami- no-4,8-disulfóni- co	2,5-dimetoxiani- lina	3,5-dime tilfenol	Sulfato Escar de die- lata tilo
	20	Acido 2-naftilami- no-6,8-disulfóni- co	Cresidina	Fenol	Sulfato Naran de die- ja tilo
15	21	Acido 2-naftilami- no-6,8-disulfóni- co	Cresidina	o-cresol	Sulfato Naran de die- ja tilo
	22	Acido 2-naftilami- no-6,8-disulfóni- co	2,5-dimetoxiani- lina	Fenol	Sulfato Escar de die- lata tilo
20	23	Acido 1-naftilami- no-4,8-disulfóni- co	1-naftilamina	Fenol	Sulfato Naran de die- ja tilo

## EJEMPLO 24

25 Se preparó un baño de tinción disolviendo 0,01 partes del tinte del Ejemplo 8 en 80 partes de agua destilada, y

415501



añadiendo 2 partes de solución de fosfato monosódico al 5%.  
Una tela (2 partes) consistente en tiras tejidas iguales de  
25,4 mm de anchura, de cuatro tipos diferentes de nylon  
(844, susceptible de ser teñido con tintes catiónicos; 845,  
5 de tinción ligera; 846, de tinción normal; y 847, de tinción  
intensa), fue introducida en el baño. El pH del baño de tin-  
ción fue 5,8. La temperatura del baño de tinción fue eleva-  
da hasta 100°C mientras se movía simultáneamente la tela en  
el baño. Se continuó la tinción durante una hora. Luego se  
10 retiró la tela del baño (que estaba a pH 5,8), se aclaró con  
agua y se secó. El nylon (847) de tinción intensa estaba te-  
ñido con un tono amarillo fuerte, mientras que el nylon  
(846) de tinción normal se tiñó con un tono de amarillo mu-  
cho más claro, el nylon (845) de tinción en claro solo es-  
15 taba ligeramente matizado de amarillo, y el nylon (844) sus-  
ceptible de ser teñido con tintes catiónicos estaba sin co-  
lorear.

La presente solicitud, que corresponde a la presen-  
tada en Estados Unidos de América, el 21 de Julio de 1972,  
20 bajo el Nº 273.767, se acoge a los beneficios del Artículo  
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



REIVINDICACIONES

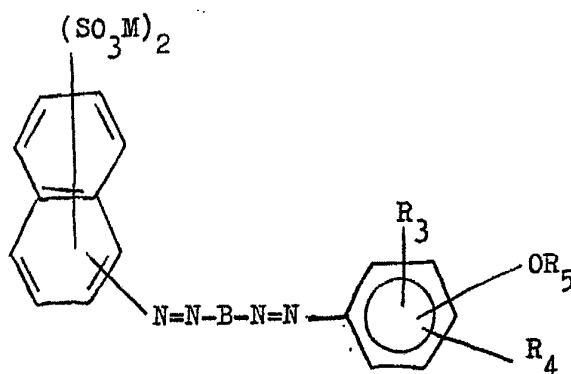
5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Método para preparar un compuesto que tiene la estructura:

15

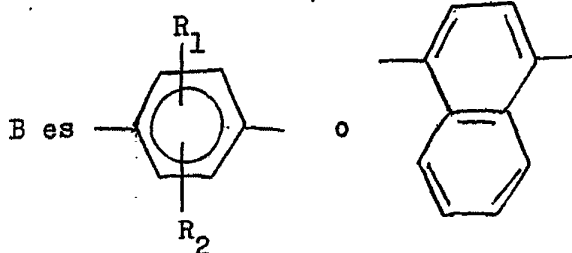


(Estructura I)

20

donde M es H, Na, K, Li o NH<sub>4</sub>;

25



26.5

415501



5 donde  $R_1$  es H, alcoholo inferior o alcoxi inferior;  $R_2$  es H, alcoholo inferior o alcoxi inferior;  $R_3$  es H, alcoholo inferior, alcoxi inferior o Cl;  $R_4$  es H, alcoholo inferior o alcoxi inferior;  $R_5$  es metilo o etilo; y el  $-OR_5$  está situado en orto o pára respecto al enlace azoico; y que comprende copular un ácido naftilamino-disulfónico apropiadamente sustituido con una amina aromática de estructura adecuada, capaz de copularse en posición para en relación al grupo amino, rediazotar el compuesto monoazo intermedio, y copular con  
10 fenol o un fenol adecuadamente sustituido, alcoholar el compuesto disazoico intermedio resultante, recuperar los compuestos alcoholados, como sal o ácido libre, y opcionalmente convertir el ácido libre en la forma de sal deseada.

15 2ª.- Procedimiento para teñir un hilo o producto textil de poliamida de tinción diferencial, en tonos que contrastan, que comprende poner en contacto el hilo o producto textil con un baño de tinción acuoso mantenido a un pH sustancialmente constante en el margen de 5 a 8, y que contiene un compuesto preparado según la reivindicación 1ª.

20 3ª.- Procedimiento para teñir fibras de poliamida, que comprende poner en contacto las fibras con un baño de tinción acuoso que contiene un compuesto preparado según la reivindicación 1ª.

25 4ª.- METODO PARA PREPARAR COMPUESTOS QUE SON UTILES EN LA TINCION DE POLIAMIDAS.

A handwritten signature or scribble in dark ink, located at the bottom left of the page. It consists of several overlapping, fluid lines that are difficult to decipher as a specific name.

415501



- 2 JUN 1973

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

- 2 JUN. 1973

Madrid,

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

26.5.73 C.M.H.

- 19 -